

OLÉAGINEUX

Revue générale des corps gras et dérivés



L'INSAPONIFIABLE DE L'HUILE DE PALME

par **M^{lle} Simone ARGOUD**

CHIMISTE A L'I.R.H.O.

B. — HUILE DE FIBRES DE PALME (1).

L'extraction de l'huile de palme par pression ou centrifugation des fruits, laisse un tourteau qui, après séparation des noix de palmiste, est constitué par les fibres résiduelles de la pulpe. La composition chimique moyenne des fibres obtenues par pression est la suivante :

Humidité	12 %
Cellulose vraie	20 %
Lignine	26 %
Pentosanes.....	14 %
Pectines.....	7 %
Acide pectique.....	1 %
Matières grasses	11 %
Matières protéiques digestibles.....	8 %
Phosphore.....	0,2 %
Calcium	0,5 %

Inutilisable dans l'alimentation animale en raison de sa richesse en cellulose et de sa faible teneur en azote, ce tourteau que nous dénommerons « fibres » dans cet article, n'a guère été utilisé jusqu'ici que comme combustible, dans les chaudières des huileries.

L'huile qu'il retient peut être extraite facilement par épuisement au moyen de solvants tels que l'essence, le trichloréthylène, le dichloréthane ou l'alcool.

CUVIER et SERVANT [1] ont constaté que cette huile résiduelle avait une teneur en caroténoïdes notablement plus élevée (environ 3 à 4 fois) que l'huile de pression correspondante. Plusieurs hypothèses peuvent être formulées quant à cet enrichissement. On peut admettre une « adsorption » des pigments sur les fibres mêmes, accentuée par les opérations de pressage ou de centrifugation. On peut l'attribuer également à la présence dans le tourteau, de l'épiderme des fruits nettement plus coloré que la pulpe elle-même.

La comparaison des spectres d'absorption des huiles de fibres et de pression ainsi que l'analyse chromatographique ont permis de conclure à l'identité de leurs pigments principaux : α , β , γ -carotènes et lycopène. L'huile de fibres de palme prend donc la tête des substances végétales sources de provitamines A comme le montrent les chiffres ci-dessous :

Carottes fraîches ..	20-24	mg./kg. de carotène
Luzerne fraîche ...	60-70	»
Huile de palme de pression	500-1.500	»
Huile de fibres de palme.....	2.000-5.000	»

(1) Cf. A. — Huile de pression (*Oléagineux*, Octobre 1954, p. 717-723).

Le travail exposé ici a pour but d'apporter une contribution à la connaissance des caroténoïdes de l'huile de fibres de palme. Il nous est apparu qu'une telle étude pouvait présenter un double intérêt en permettant d'une part d'établir la composition en caroténoïdes de l'huile de fibres parallèlement à celle déjà connue de l'huile de pression (ou de centrifugation) et d'autre part en rendant possible dans une matière première encore neuve, la mise en évidence de caroténoïdes nouveaux.

Nous examinerons tout d'abord les modes d'extraction de l'huile elle-même, passant successivement en revue les différents solvants utilisables. Nous étudierons ensuite plus longuement la composition de l'insaponifiable.

EXTRACTION.

L'essence 60-80° est le solvant de choix dans lequel les mucilages et les résines contenus dans les fibres sont relativement peu solubles ; de plus c'est un solvant stable, pratiquement insoluble dans l'eau. Son seul inconvénient est son inflammabilité qui peut lui faire préférer industriellement des solvants chlorés tels que le trichloréthylène, le dichloréthane. Il faut toutefois signaler que ces derniers entraînent souvent en même temps que l'huile, un certain nombre de substances non grasses ce qui augmente la teneur en insaponifiable. En outre, leur instabilité chimique en présence de traces d'eau, rend possible une destruction ou une altération partielle des caroténoïdes au cours du traitement.

L'alcool, dont l'emploi se généralise de plus en plus pour l'extraction des graines oléagineuses, présente certains avantages. Il dissout à chaud les corps gras et, par simple décantation du miscella, après refroidissement, on obtient la majeure partie de l'huile pratiquement neutre, les acides gras restant en solution. L'épuisement des fibres de palme par l'alcool à chaud a été étudié par M.T. MELLIER [2] qui a pu extraire ainsi 90% de l'huile, renfermant environ 85% des caroténoïdes. La proportion d'huile décantée varie en raison inverse de l'acidité initiale. Des divers alcools essayés, les alcools éthyliques absolu et à 95° ont donné les meilleurs résultats. Soulignons cependant que leur emploi avec des fibres imprégnées d'huiles acides peut entraîner une perte importante en huile neutre et en carotène. De plus, l'alcool étant miscible avec l'eau s'appauvrit en cours d'opération et doit être rectifié fréquemment.

Pratiquement nous avons extrait nos fibres de deux façons différentes : soit à chaud avec une essence

légère (50-65°) pour les déterminations en série des teneurs en huile et en carotène (méthode 1), soit à froid avec de l'éther de pétrole (30-50°) dans le cas des analyses chromatographiques (méthode 2).

Les échantillons destinés aux essais ont été prélevés avec soin car les fibres sont très hétérogènes. Par broyage on obtient une matière plus homogène et de moindre encombrement. Le tourteau doit être préalablement séché mais il n'est pas nécessaire d'atteindre une siccité complète : il suffit d'abaisser le taux d'humidité aux environs de 10%. Ce résultat est atteint en laissant les échantillons pendant une nuit dans une étuve à vide à 35° environ. On peut procéder alors à l'épuisement par solvants.

Méthode 1.

Dans un ballon de 200 cm³ on pèse exactement 5 g. de fibres dont l'humidité est connue et inférieure à 10% et on extrait à chaud, au bain-marie, à 4 reprises, avec chaque fois 70 cm³ d'essence. La première extraction est faite à 40°, les trois autres à légère ébullition, la durée de chacune étant de 15 minutes. Les extraits sont réunis dans une fiole jaugée de 300 cm³ et les caroténoïdes dosés directement à partir de cette solution. La teneur en huile est déterminée sur un prélèvement de 25 cm³. *

Pour des fibres exceptionnellement riches en pigments, le nombre d'extractions a été porté à 5 ou 6, en utilisant alors une fiole jaugée de 500 cm³.

Méthode 2.

On fait macérer pendant 2 heures, 100 g. de fibres (humidité < à 10%) placées dans un bocal d'un litre, avec 300 cc. d'éther de pétrole 30-50°. La solution est décantée et filtrée et l'opération renouvelée jusqu'à entraînement total des pigments (en moyenne 5 ou 6 extractions). Les solutions sont alors concentrées par distillation sous azote puis réunies dans un ballon taré... Les dernières traces de solvants sont éliminées sous pression réduite. La composition glycéridique de l'huile ainsi obtenue est vraisemblablement voisine de celle de l'huile de pression. Les acidités sont par contre très différentes, l'huile contenue dans les fibres s'hydrolysant rapidement.

ÉTUDE DE L'INSAPONIFIABLE.

La teneur en insaponifiable de l'huile de fibres est nettement plus élevée que celle de l'huile de pression correspondante, comme le montrent les chiffres suivants :

Origine Pobé (Dahomey) (1).

Huile de fibres ...	2,38 % d'insaponifiable
Huile de pression	0,45 %

Origine Dabou-Mopoyem (Côte d'Ivoire) (2).

Huile de pression.	0,50 %
Huile de fibres ...	3,50 %

(1) POBÉ : Plantation Expérimentale de l'I.R.H.O. où l'huilerie traite en majeure partie des régimes de la palmeraie naturelle indigène.

(2) DABOU-MOPOYEM : Plantation industrielle réalisée avec un matériel végétal sélectionné.

Parmi les constituants de cet insaponifiable, seuls les stérols et les caroténoïdes ont fait jusqu'ici l'objet de nos recherches.

Les stérols représentent 16 à 17% de l'insaponifiable. Leur spectre d'absorption est identique à celui des stérols de l'huile de pression, maximums à 250,5-260,5-270-281-293 m μ dans l'alcool éthylique. Comme eux, ils sont constitués par du sitostérol accompagné d'une petite quantité d'ergostérol. Ils précipitent partiellement à la température ordinaire à partir d'une solution concentrée de l'insaponifiable dans l'éther de pétrole.

L'insaponifiable renferme de 13 à 18% de caroténoïdes selon l'origine de l'huile. Nous donnons ci-dessous un tableau comparatif des teneurs en caroténoïdes de quelques huiles de fibres et des huiles de pression correspondantes. Les teneurs en eau et en huile des échantillons de fibres examinés étaient différentes ; pour établir une concordance entre les résultats, nous avons ramené par le calcul le taux d'huile résiduelle à la moyenne normale de 10% sur fibres sèches.

TABEAU 1.

Origine des fibres	Palmeraie	Teneur en caroténoïdes %	
		Huile de pression	Huile de fibres
Dabou-Mopoyem (Côte d'Ivoire)	industrielle	0,057	0,31
Grand-Drewin (Côte d'Ivoire)	naturelle	0,115	0,56
Pobé (Dahomey)	naturelle	0,108	0,50
Bohicon (Dahomey)	naturelle	0,134	0,42
Johore Labis (Malaisie) ..	industrielle	0,056	0,48

Nous avons étudié comparativement les spectres d'absorption des différents échantillons analysés. Nous avons remarqué tout d'abord que les huiles de fibres de nos stations de Pobé, Grand-Drewin, Bohicon présentaient le spectre caractéristique des huiles de pression et de centrifugation, avec un seul maximum à 457-58 m μ (chloroforme). Par contre, celle de notre station de Dabou-Mopoyem (Côte d'Ivoire) avait un spectre à deux maximums de hauteurs voisines, l'un à 457 m μ et, l'autre à 479 m μ (chloroforme) (Fig. 1). Le maximum à 458 m μ correspond principalement au mélange des α et β -carotènes, celui à 479 m μ semble indiquer la présence d'une quantité relativement importante de pigments du type γ -carotène, lycopène, dont les deux maximums se situent dans cette région du spectre, soit respectivement à 508 et 475 m μ et 517-480 m μ (chloroforme).

Nous avons alors chromatographié l'insaponifiable de l'huile de Dabou-Mopoyem en solution dans l'éther de pétrole sur le mélange magnésie-hyflo super Cel (1 : 1). L'élution a été réalisée au moyen d'éther de pétrole à 2% d'acétone. Nous avons séparé ainsi les caroténoïdes en deux fractions principales :

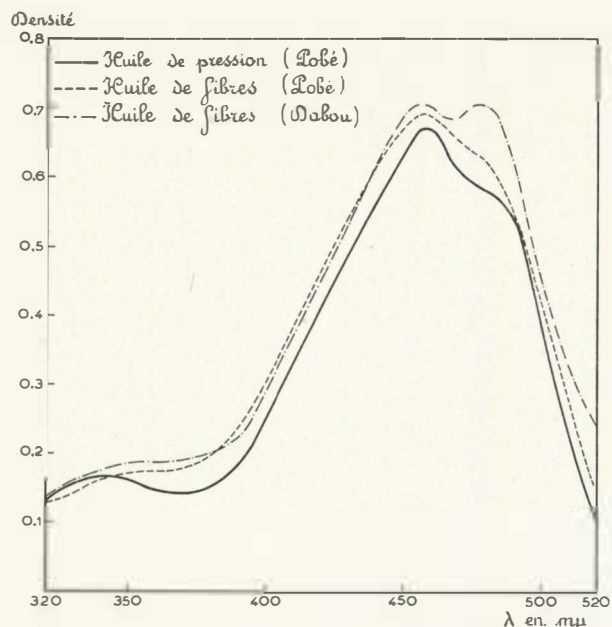


Fig. 1. — Spectres d'absorption (chloroforme) de l'huile de pression de Pobé et des huiles de fibres de Pobé et Dabou-Mopoyem.

La fraction 1 qui correspond à la zone inférieure du chromatogramme, contient les α et β -carotènes. Son spectre montre un seul maximum à 457 mμ (chloroforme).

La fraction 2 est constituée par les caroténoïdes les plus fortement adsorbés : γ -carotène, lycopène, xanthophylles. Ses maximums d'absorption sont situés à 505-480-455 mμ (chloroforme). Elle représentait environ 30 % des caroténoïdes totaux au lieu de 15 à 17 % dans l'huile de palme ordinaire [3]. Des essais de cristallisation de cette fraction dans un mélange benzène-méthanol, nous ont fourni une petite quantité de cristaux composés en majeure partie de lycopène. Il semble que l'on puisse attribuer à la présence de ce pigment le deuxième maximum rencontré dans le spectre (chloroforme) de l'huile de fibres de Dabou-Mopoyem.

Afin d'apporter une confirmation à cette hypothèse, nous avons préparé à partir d'un concentré de tomates du lycopène pur cristallisé et ajouté des quantités croissantes de ce pigment à une huile de fibres originaire de Bohicon (Dahomey). Les échantillons d'huile ainsi enrichis en lycopène présentaient des spectres à 2 maximums, le deuxième situé à 479 mμ comme dans le cas de l'huile de fibres de Dabou-Mopoyem (Fig. 2).

Nous avons tout d'abord pensé pouvoir attribuer à l'influence de la sélection, les variations de la teneur en lycopène constatées dans les huiles de fibres. En effet, la palmeraie industrielle de Dabou-Mopoyem est constituée par des variétés Dura, type Deli, importées de Malaisie, alors qu'à Bohicon, Grand-Drewin on se trouve en présence de peuplements naturels et à Pobé de peuplements mixtes. Afin de préciser cette influence, nous avons fait venir des fibres de Malaisie ; l'huile qu'elles retenaient, présentait un spectre à deux

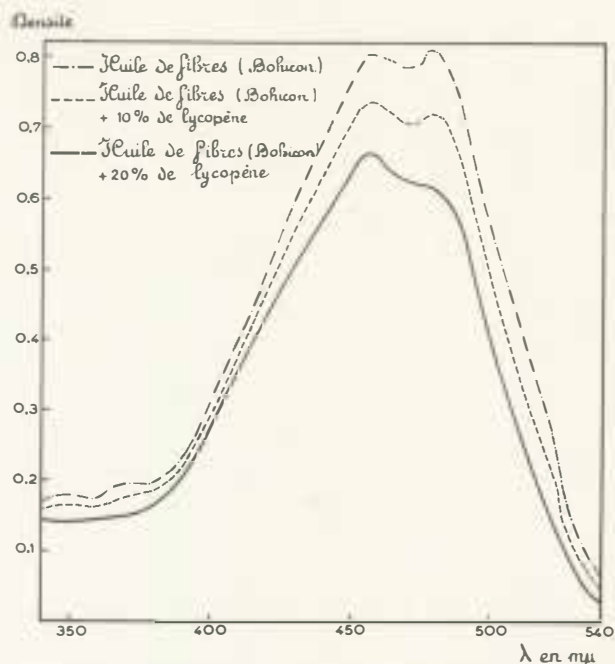


Fig. 2. — Influence du lycopène sur les spectres d'absorption (chloroforme) des huiles de fibres.

maximums ce qui semblait confirmer notre hypothèse. La fraction xanthophylles, lycopène, γ -carotène, représentait environ 35 % des caroténoïdes totaux. Mais par la suite, et contrairement à nos premières observations, nous avons trouvé des quantités sensibles de lycopène dans des échantillons de fibres provenant de palmeraies naturelles. Le problème est donc très complexe, et il nous faut sans doute admettre les influences conjuguées d'un certain nombre de facteurs : température, lumière, engrais.

Avant d'aller plus loin, nous signalerons que six échantillons de fibres sur sept provenant de Dabou-Mopoyem et les deux échantillons reçus de Johore Labis (Malaisie) présentaient des spectres à deux maximums, alors que cette particularité est exceptionnelle dans le cas des palmeraies naturelles. Ces observations valables pour 1952 et 1953 ne sont pas complètement vérifiées par nos premières analyses de 1954 qui ont mis en évidence des quantités relativement importantes de lycopène dans toutes les fibres venues de Pobé, Bohicon, Alokoegbé (1). Doit-on voir là l'influence d'un facteur saisonnier ? Le rôle de la température dans la production des caroténoïdes des fruits est connu depuis longtemps. Les travaux de DUGGAR en 1913 [4] fréquemment confirmés depuis [5, 6, 7] ont montré que la formation du lycopène dans la tomate où il représente environ 90 % des caroténoïdes totaux est inhibée lorsque la température de maturation dépasse 30° et reprend si celle-ci est ramenée au-dessous de cette valeur. La synthèse des α et β -carotènes au-dessus de 30° n'est alors que légèrement ralentie. D'après DENISEN [8], la température optimum pour la synthèse du lycopène serait

(1) ALOKOEGBÉ : Huilerie exploitant la palmeraie naturelle indigène du Togo.

comprise entre 15 et 25°. Pour SADANA et AHMAD [9], la production du carotène serait plus grande à 34° qu'à 38° C. On peut supposer par analogie avec la tomate que la teneur en lycopène des fruits de palme est d'autant plus élevée que la température de maturité a été plus basse. Les diverses stations d'où proviennent nos fibres jouissent de températures différentes... Une étude est en cours dont les résultats devraient nous permettre de juger de l'importance du facteur saisonnier.

Sur l'action de la lumière on ne possède que peu d'informations et ces dernières sont souvent contradictoires. D'après KUHN et GRUNDMANN [10], la synthèse du lycopène, dans des tomates mûries à la lumière solaire normale, est plus rapide que celle du β -carotène ; sous une intense lumière on assiste à une inversion du phénomène. DENISEN a montré [11] que le lycopène se développait dans des tomates mûries à l'obscurité, la lumière restant toutefois essentielle pour l'obtention d'un maximum de développement. Il faut noter ici que les régimes des palmiers industriels adultes pèsent entre 15 et 20 kg., alors que ceux des palmiers naturels ne dépassent guère 10 kg. Dans un régime de 20 kg. et même dans un seul régime, de nombreux fruits sont abrités du soleil. Nous avons constaté que les fruits extérieurs étaient nettement plus riches en carotène que les fruits intérieurs, sans toutefois noter de différences dans les spectres.

TABLEAU 2.

Origine des fruits	Teneur en caroténoïdes, % de l'huile	
	Fruits extérieurs	Fruits intérieurs
Dabou-Mopoyem.....	0,099	0,022
Pobé.....	0,165	0,079
	0,121	0,084

DENISEN [11] étudiant l'influence des éléments minéraux a montré le rôle important joué par les engrais et en particulier par l'azote dans l'accroissement du taux en lycopène des tomates.

Seule une étude systématique de ces différents facteurs pris séparément, pourrait apporter quelque lumière au problème de la formation du lycopène dans les fruits de palme. Cette question est d'une grande importance, le lycopène étant biologiquement inactif.

Si nous poursuivons l'examen des différents spectres d'absorption obtenus au cours de nos analyses, une deuxième remarque s'impose : les spectres des huiles de pression présentent invariablement un seul maximum à 457 m μ (chloroforme) alors que ceux des huiles de fibres sont à un ou deux maximums, le deuxième situé à 479 m μ . L'absorption à cette dernière longueur d'onde est toujours comparativement plus importante pour les huiles de fibres (Fig. 1) dans lesquelles le lycopène semble se concentrer tout particulièrement. Nous avons observé lors de l'épuisement par macération à froid au moyen d'éther de pétrole, de fibres

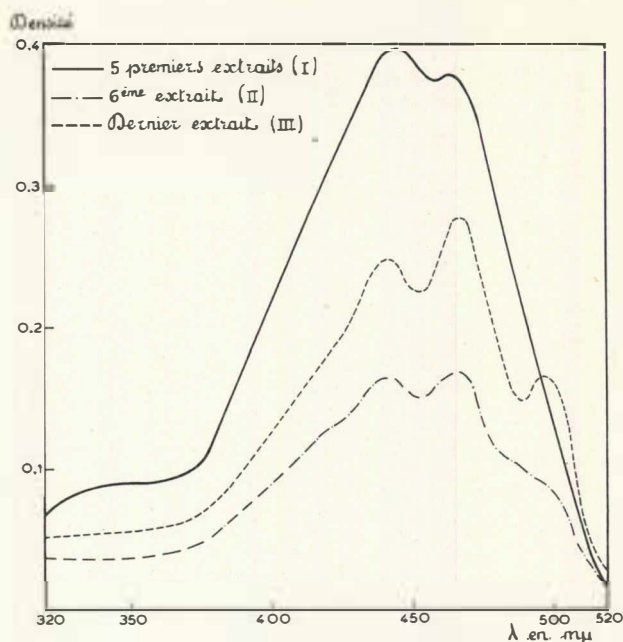


Fig. 3. — Extraction par macération dans l'éther de pétrole : a) cas de fibres « riches en lycopène ».

riches en lycopène que ce pigment s'accumulait dans les derniers extraits (Fig. 3). Ceci peut s'expliquer par sa faible solubilité dans l'éther de pétrole, solvant dans lequel il est quinze fois moins soluble que le β -carotène. On peut supposer que l'huile joue le même rôle que ce solvant et entraîne, par priorité au cours des opérations de pressage les α et β -carotènes. Si les teneurs en lycopène des huiles de fibres et de pression (ou de centrifugation) correspondantes sont voisines, on n'observe pas de différence significative entre les spectres des premiers et des derniers extraits (Fig. 4).

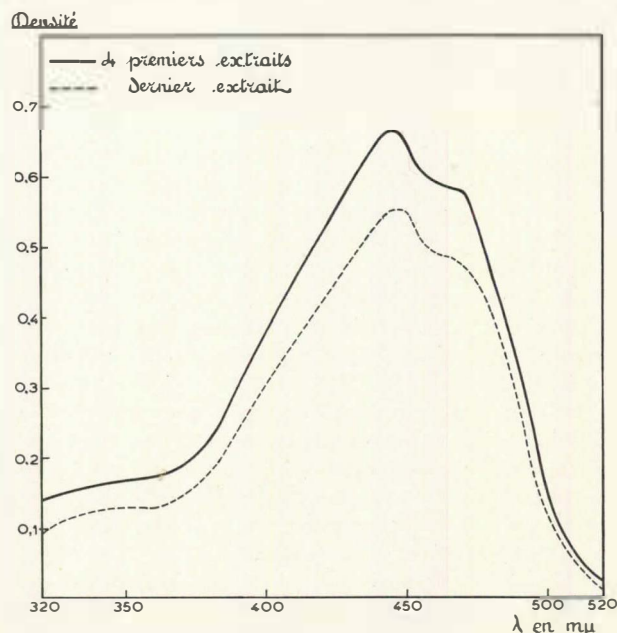


Fig. 4. — Extraction par macération dans l'éther de pétrole : b) cas de fibres « normales ».

Chromatographie des caroténoïdes.

Notre étude a porté en particulier sur des fibres riches en lycopène provenant de Pobé (Dahomey). Elles contenaient 11,6% d'huile (sur fibres sèches), titrant 0,45 % en caroténoïdes totaux exprimés en β -carotène. Avant d'aborder la partie expérimentale, nous signalerons qu'au cours de cette analyse un grand nombre de pigments ont été observés par chromatographie sur magnésie à côté des α , β , γ -carotènes et du lycopène. Il s'agit vraisemblablement de stéréoisomères du γ -carotène et du lycopène ; présents en très faible quantité, ils n'ont pu être caractérisés de manière certaine. Nous avons toutefois pu mettre en évidence quatre caroténoïdes non encore signalés dans l'huile de pression. Ce sont les tétrahydrolycopène, ζ -carotène, colorés en jaune vert, et les phytofluène et phytoène incolores. Ces deux derniers composés sont plus exactement des polyènes que des caroténoïdes et ont été retrouvés dans l'huile de pression (3).

a) Extraction de l'huile.

On fait macérer pendant deux heures 100 g. de fibres avec 350 cm³ d'éther de pétrole 30-50°. L'opération est renouvelée à 7 reprises. Les 5 premiers extraits sont réunis en une seule fraction dont le spectre (I) est donné ainsi que ceux des extraits 6 et 7 (II et III) dans la figure 3.

Le spectre I se signale par un maximum important à 445 m μ et un autre plus faible à 465 m μ (éther de pétrole) ; le spectre II par deux maximums sensiblement de même hauteur à 443 et 468 m μ . Le spectre III possède deux maximums situés aux mêmes longueurs d'onde que le précédent, mais on constate une remontée caractéristique du maximum à 468 m μ .

La comparaison des spectres I, II et III indique la présence de quantités croissantes de lycopène quand on passe des premiers aux derniers extraits. Cet enrichissement s'explique, comme nous l'avons dit précédemment, par des considérations de solubilité, le lycopène étant nettement moins soluble que le β -carotène dans l'éther de pétrole.

b) Traitement des extraits.

Les six premiers extraits ont été réunis et l'éther de pétrole chassé par distillation sous azote. 5 g. de l'huile ainsi obtenue ont été saponifiés par la potasse alcoolique 2N en présence de 10 cm³ d'éther de pétrole pendant 1 h. 30. La solution savonneuse a été épuisée à trois reprises avec de l'éther de pétrole ; les extraits réunis ont été lavés à l'eau distillée, puis séchés sur sulfate de soude anhydre (A). La solution savonneuse résiduelle, diluée, est agitée trois fois avec de l'éther sulfurique exempt de peroxydes qui entraîne les dernières traces de xanthophylles. La solution étherée obtenue (B), lavée et séchée a été évaporée à sec puis reprise avec de l'éther de pétrole (C). Les solutions A et C contenaient respectivement 99,2 et 0,8 % des caroténoïdes.

La solution A, qui renferme la totalité des carotènes et une partie des xanthophylles, a été chromatographiée

sur Alumine Brockmann afin d'en séparer rapidement les principaux constituants : quatre fractions ont été recueillies, de haut en bas : la fraction I, soit 21,7 % des caroténoïdes totaux, contient le lycopène et quelques xanthophylles (le lycopène représente donc environ 20 % des caroténoïdes totaux), la fraction II (11,3 % des caroténoïdes totaux), le γ -carotène, la fraction III (67 % des caroténoïdes totaux), les α et β -carotènes. Le filtrat incolore obtenu avant le passage de l' α -carotène représente la fraction IV.

Chacune de ces quatre fractions a été chromatographiée à nouveau sur un mélange magnésie-hyflo super cel (1 : 1) en employant comme éluant de l'éther de pétrole à 10 % d'acétone.

Fraction I. — Le lycopène en est le principal constituant. Les anneaux secondaires n'ont pu être identifiés avec certitude ; il s'agit vraisemblablement de poly-cis-lycopènes et de xanthophylles.

Fraction II. — Dans cette fraction, où domine le γ -carotène, nous avons pu mettre en évidence le tétrahydrolycopène. Il se présente comme une frange jaune-vert située au-dessus du γ -carotène, duquel il se sépare difficilement. Il se signale par une très forte absorption avec maximums à 469 - 439 - 415 m μ (éther de pétrole) (Fig. 5).

Densité

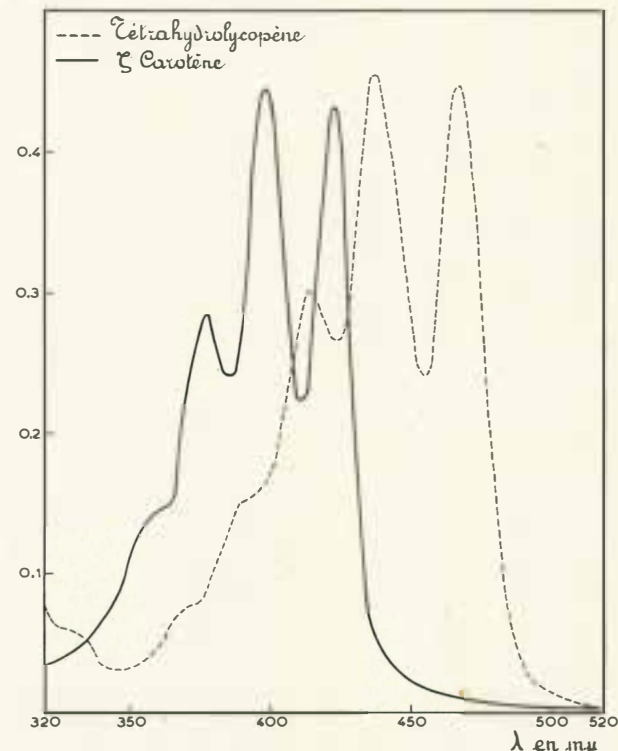


Fig. 5. — Spectres d'absorption (éther de pétrole) des tétrahydrolycopène et ζ -carotène.

Fraction III. — Elle renferme les α -et β -carotènes et un autre caroténoïde, dont les maximums d'absorption très caractéristiques à 425 - 400 - 378 m μ (éther de pétrole) (Fig. 5) nous ont permis de l'identifier au ζ -carotène. Il est adsorbé au-dessus du

β -carotène avec lequel il interfère en partie et dont il n'a pu être séparé que par élution prolongée. Il possède la même couleur jaune-vert que le tétrahydrolycopène.

Fraction IV. — Elle contient du phytofluène et du phytoène. Ces deux composés ont été recherchés et trouvés dans cette fraction après avoir été tout d'abord décelés dans le 7^e extrait obtenu par macération et dont nous allons maintenant faire l'analyse.

Le 7^{me} et dernier extrait a été concentré par distillation sous azote, puis chromatographié sans saponification préalable sur le mélange magnésie-hyflo super cel (1 : 1). On a pu séparer ainsi de haut en bas : le lycopène (pigment principal), un mélange de γ -carotène et tétrahydrolycopène, le ζ -carotène très nettement détaché du β -carotène dès avant l'élution, et enfin les β et α -carotènes. Dans le filtrat incolore recueilli avant le passage de l' α -carotène, on a pu caractériser le phytoène, max. à 275 - 285 - 296 m μ (éther de pétrole) (Fig. 6).

Densité

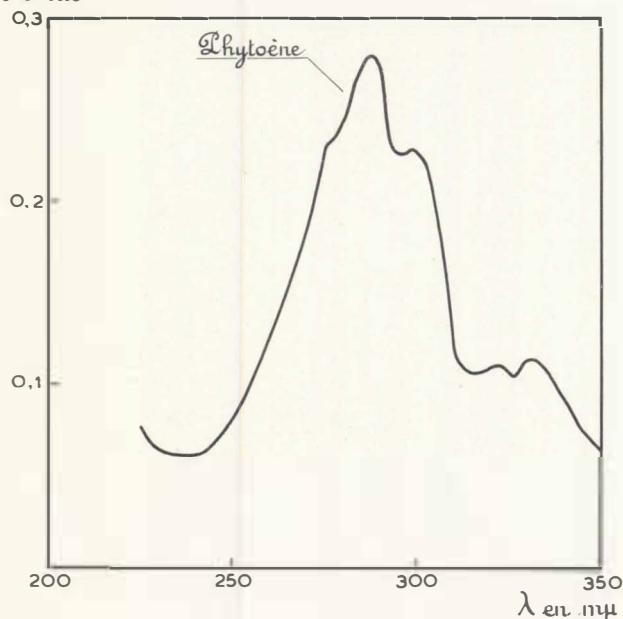


Fig. 6. — Spectre d'absorption (éther de pétrole) du phytoène.

Le spectre de la zone α -carotène (Fig. 7) se signale par des bandes très nettes dans la région comprise entre 320 et 380 m μ (éther de pétrole), qui proviennent d'un composé présentant une forte absorption dans l'U.V. et interférant, sur la colonne, avec l' α -carotène. Afin de préciser sa nature, nous avons procédé à un examen chromatographique du mélange sur une colonne de magnésie-hyflo super cel (1 : 1).

On a recueilli en cinq fractions, le filtrat correspondant à l'élution de la zone incolore située au-dessous de l' α -carotène soit, de bas en haut :

- Fraction 1. Spectre sans maximums caractéristiques.
 2. Spectre avec maximums à 368-348-330 m μ
 » 3. » » »
 » 4. » » »
 » 5. Spectre sans maximums caractéristiques.

Les filtrats 2, 3 et 4 ont été réunis et soumis à une nouvelle chromatographie dans les mêmes conditions que la précédente. Nous avons pu ainsi caractériser un composé incolore dont les maximums d'absorption 368 - 348 - 331 m μ (éther de pétrole) sont ceux du phytofluène (Fig. 7). Son identité avec ce dernier a été confirmée par son intense fluorescence gris-bleu à la lumière de Wood.

Densité

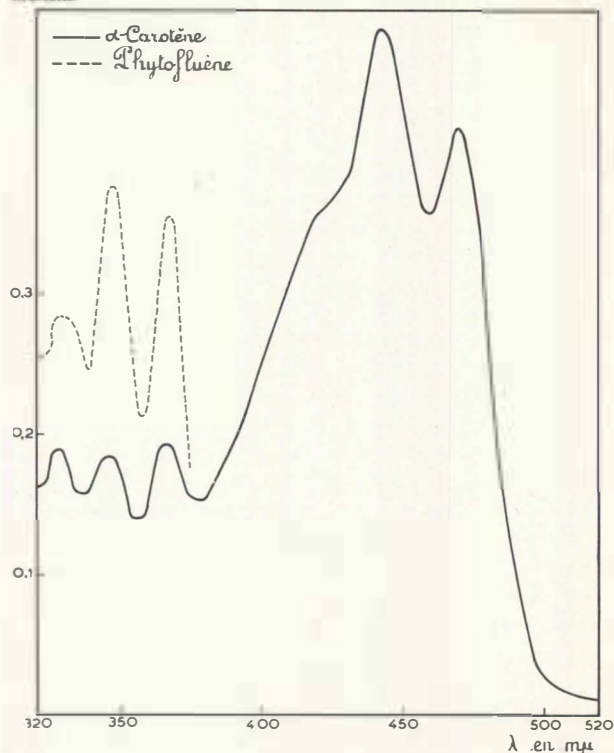


Fig. 7. — Spectres d'absorption (éther de pétrole) des α -carotène et phytofluène.

Nous donnons dans la figure 8 le schéma d'un chromatogramme reflétant assez bien la composition en caroténoïdes des huiles de fibres, et indiquant la position respective de chacun des pigments principaux.

Nous signalerons que le phytoène a été décelé pour la première fois par PORTER et ZSCHEILE [12] dans les tomates ; les variétés sélectionnées en contiennent jusqu'à 43 mg. par kg. de fruit. Il est considéré maintenant comme étant un hexadécahydrolycopène [13]. Le phytofluène $C_{40}H_{80}\pm_2$ a été découvert par ZECHMEISTER et SANDOVAL [14] dans un certain nombre de fruits (tomates, melons, prunes, etc...), où sa teneur varie de 0,3 à 27 mg. par kg. Il n'a pu être obtenu à l'état cristallisé. Le ζ -carotène, isolé de la carotte par STRAIN [15] en 1939 a été retrouvé par PORTER et LINCOLN [13] dans des tomates sélectionnées. Il ne possède pas d'activité vitaminique.

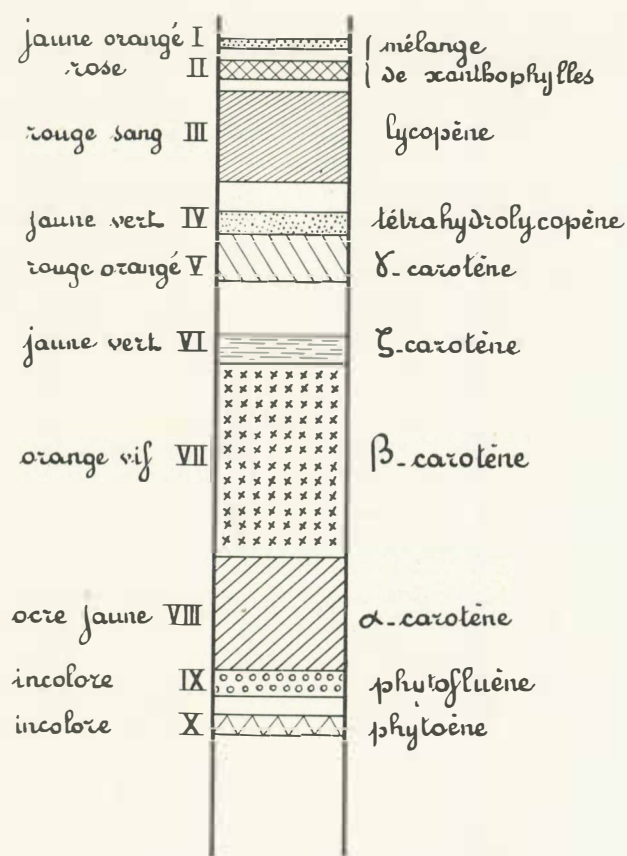
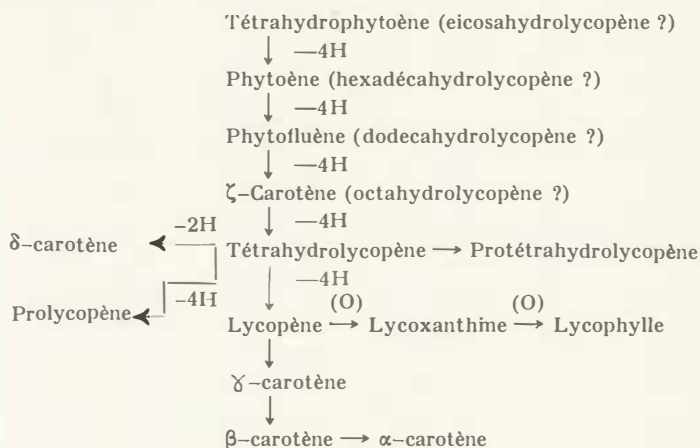


Fig. 8. — Chromatogramme des caroténoïdes de l'huile de fibres.

Le tétrahydrolycopène mis en évidence par PORTER et LINCOLN dans de nombreuses variétés de tomates [13] s'est révélé être identique au neurosporène d'HAXO [16].

Ces quatre composés appartiennent aux « séries de PORTER et LINCOLN » et constituent les chaînons de l'hypothèse formulée par ces auteurs quant à la biogénèse des caroténoïdes dans les tomates. Les pigments se formeraient à partir d'un précurseur, le tétrahydrophytoène, carbure presque entièrement saturé, en passant par les polyènes cités ci-après.

Dans ces séries, chaque composé diffère du précédent par quatre atomes d'hydrogène de plus.



Nous n'avons pas trouvé trace des δ-carotène, prolycopène et protétrahydrolycopène.

La théorie de PORTER et LINCOLN a été discutée en particulier par GOODWIN [17, 18, 19] qui ne lui attribue qu'une faible part dans la synthèse des α et β-carotènes (15% d'après les premiers résultats de ses essais).

CONCLUSION.

L'examen de l'insaponifiable d'huiles de fibres de diverses provenances, révèle la présence à côté des α, β, γ-carotènes, de quantités variables de lycopène. C'est à ce dernier pigment que l'on doit attribuer l'apparition dans le spectre d'absorption d'un deuxième maximum à 479 mμ (chloroforme).

Au cours de l'analyse d'une huile de fibres riche en lycopène, quatre composés d'importance secondaire, non encore mentionnés dans l'huile de palme, et qui par ailleurs sont vraisemblablement dépourvus d'activité vitaminique A, ont été mis en évidence. Ce sont : les phytoène, phytofluène, ζ-carotène et tétrahydrolycopène. Ils sont considérés comme des précurseurs du lycopène dans l'hypothèse de PORTER et LINCOLN. Seuls les phytofluène et phytoène ont été retrouvés jusqu'ici dans l'huile de pression.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] CUVIER et SERVANT. — C.R. 1951, t. 233, 1386-88.
- [2] M.T. MELLIER. — Oléagineux 1953, n° 6, 371.
- [3] S. ARGOUT. — Oléagineux 1954, n° 10, 717.
- [4] DUGGAR. — Wash. Univ. Studies 1, 1913, n° 1, p. 22-45.
- [5] WENT, LE ROSEN, ZECHMEISTER. — Plant. Physical. 1942, 17, 91.
- [6] Mc. COLLUM. — Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. 1944, 44, 398.
- [7] ELLIS et HAMMER. — J. Nutrit. 1943, 25, 539.
- [8] DENISEN. — Proc. Amer. Soc. Hort. Sci., 51, 349-56.
- [9] SADANA et AHMAD. — J. Sci. Indust. Res. India, 1948, 7 B, 172.
- [10] KUHN et GRUNDMANN. — Ber. 1932, 65, 1880.
- [11] DENISEN. — Arch. Biochem. 1951, 565-74.
- [12] PORTER et ZSCHEILE. — Arch. Biochem. 1946, 10, 537-547.
- [13] PORTER et LINCOLN. — Arch. Biochem. 1950, 27, 390-403.
- [14] ZECHMEISTER et SANDOVAL. — Arch. Biochem. 1945, 8, 425.
- [15] STRAIN. — J. Biol. Chem. 1939, 127, 191.
- [16] HAXO. — Arch. Biochem. 1949, 20, 400.
- [17] GOODWIN. — The comparative biochemistry of the carotenoids, 1952, London, 67.
- [18] GOODWIN et JAMIKORN. — Nature 1952, t. 170, 104-105.
- [19] GOODWIN. — J. Sc. Food and Agr. 1953, V. 4, n° 5, 203-220.